

COSMETIC COMPOSITION

Publication number: JP5186323

Publication date: 1993-07-27

Inventor: SERUJIYU FUORUSUCHIE; ISABERU ANSEN

Applicant: OREAL

Classification:





- international: *A61K8/00; A61K8/04; A61K8/19; A61K8/24; A61K8/25; A61K8/26; A61K8/27; A61K8/29; A61K8/30; A61K8/34; A61K8/36; A61K8/41; A61K8/44; A61K8/49; A61K8/58; A61K8/64; A61K8/89; A61K8/891; A61K8/98; A61Q1/00; A61Q1/02; A61Q1/04; A61Q1/06; A61Q1/10; A61Q1/12; A61Q5/00; A61Q5/02; A61Q5/04; A61Q5/06; A61Q5/08; A61Q5/10; A61Q17/04; A61K8/00; A61K8/04; A61K8/19; A61K8/30; A61K8/72; A61K8/96; A61Q1/00; A61Q1/02; A61Q1/12; A61Q5/00; A61Q5/02; A61Q5/04; A61Q5/06; A61Q5/08; A61Q5/10; A61Q17/04; (IPC1-7): A61K7/00; A61K7/02; A61K7/06; A61K7/42*

- european:

Application number: JP19920153736 19920612

Priority number(s): FR19910007324 19910614

Also published as:

 EP0518773 (A1)
 FR2677544 (A1)
 EP0518773 (B1)
 CA2071276 (C)

Abstract of JP5186323

PURPOSE: To obtain a composition for protecting the human epidermis or hair from ultraviolet radiation, or a cosmetic composition useful as a make-up article. **CONSTITUTION:** This cosmetic composition is obtained by incorporating a medium acceptable as a cosmetic with 0.10-15wt.% of a metal oxide nanopigment $\leq 100\text{nm}$ in average size selected from respective oxides of titanium, zinc, cerium and zirconium and 0.001-2wt.% of a melanin pigment 10-20,000nm in average size derived from a naturally-occurring or synthetic source.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-186323

(43) 公開日 平成5年(1993)7月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/42		7252-4C		
7/00	D	9165-4C		
7/02	N	9165-4C		
7/06		8615-4C		

審査請求 未請求 請求項の数25(全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平4-153736	(71) 出願人	391023932 ロレアル LOREAL フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(22) 出願日	平成4年(1992)6月12日	(72) 発明者	セルジュ フォルスチエ フランス国クレ - スイリー アレ フ エルディナンド ブイゾン 16
(31) 優先権主張番号	9 1 0 7 3 2 4	(72) 発明者	イサベル アンセン フランス国パリ リュ ルジャンドル 156-158
(32) 優先日	1991年6月14日	(74) 代理人	弁理士 浅村 皓 (外3名)
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

(54) 【発明の名称】 化粧品組成物

(57) 【要約】

【目的】 ヒトの表皮または毛髪を紫外線から保護するための組成物またはメーキャップ用品として有用な化粧品組成物を目的とする。

【構成】 本組成物は、平均直径が100ナノメートルより小さいチタン、亜鉛、セリウム、ジルコニウムの酸化物のうちから選択する金属酸化物ナノ顔料0.10～15重量%と、平均直径が10～20,000ナノメートルである天然産のまたは合成的な源泉から誘導するメラニン色素0.001～2重量%とを化粧品として許容できる媒体中に含有する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均直径が100ナノメートルより小さいチタン、亜鉛、セリウム、ジルコニウムまたはこれらの混合物のうちから選択する金属酸化物の少くとも一つのナノ顔料と10～20、000ナノメートルの平均直径をもつ天然のまたは合成的な少くとも一つのメラニン色素とを、化粧品として許容できる媒体中に含有することを特徴とする化粧品組成物。

【請求項2】 金属酸化物ナノ顔料は5～50ナノメートルの平均直径をもつ、請求項1記載の化粧品組成物。

【請求項3】 金属酸化物は酸化チタンである、請求項1または2に記載の化粧品組成物。

【請求項4】 メラニン色素は30～15、000ナノメートルの平均直径をもつ、請求項1または3に記載の化粧品組成物。

【請求項5】 金属酸化物ナノ顔料は、組成物の全重量に対して0.1～15%重量、望ましくは0.5～10重量%の範囲の濃度にて組成物中に存在する、請求項1から4のいずれか1項に記載の化粧品組成物。

【請求項6】 メラニン色素は組成物の全重量に対して0.001～2重量%、望ましくは0.002～1重量%の範囲の濃度にて組成物中に存在する、請求項1から5のいずれか1項に記載の化粧品組成物。

【請求項7】 メラニン色素と金属酸化物ナノ顔料との重量比は0.00007～10、望ましくは0.001～0.1の範囲にある、請求項1から6のいずれか1項に記載の化粧品組成物。

【請求項8】 金属酸化物ナノ顔料は非被覆顔料である、請求項1から7のいずれか1項に記載の化粧品組成物。

【請求項9】 金属酸化物ナノ顔料は、アミノ酸、密ろろ、脂肪酸、脂肪族アルコール、陰イオン界面活性剤、レシチン、脂肪酸のナトリウム、カリウム、亜鉛、鉄またはアルミニウム塩、ヘキサメタンリン酸ナトリウム、金属アルコキシド、ポリエチレン、シリコン、蛋白質、アルカノールアミン、酸化珪素および金属酸化物のうちから選択する化合物によって、化学的、電子的、機械化学的または機械的表面処理を一つ以上行った被覆顔料である、請求項1から7のいずれか1項に記載の化粧品組成物。

【請求項10】 金属酸化物の被覆ナノ顔料は、シリカ、シリカとアルミナ、シリカと酸化鉄、アルミナとシリコン、アルミナ、アルミナとステアリン酸アルミニウム、アルミナとラウリン酸アルミニウム、酸化鉄とステアリン酸鉄、酸化亜鉛とステアリン酸亜鉛、シリカとアルミナとシリコン、シリカとアルミナとステアリン酸アルミニウムとシリコン、トリエタノールアミン、ステアリン酸またはヘキサメタリン酸ナトリウムでそれぞれ被覆した酸化チタン顔料である、請求項9記載の化粧品組成物。

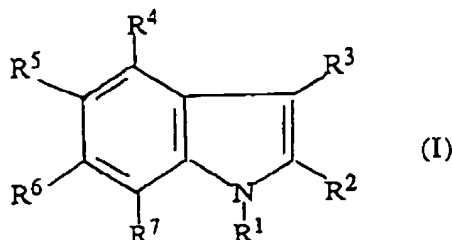
2

【請求項11】 被覆酸化金属ナノ顔料は、シリカで被覆した二酸化チタンと二酸化セリウムとの混合物またはアルミナとシリカとシリコンでまたはアルミナとシリカとグリセリンでそれぞれ被覆した二酸化チタンと二酸化亜鉛との混合物である、請求項9記載の化粧品組成物。

【請求項12】 少くとも一つのインドール化合物の酸化により、メラニン前駆体の酸化重合または酵素重合によりまたはメラニンを含有する物質からのメラニンの抽出によりメラニン色素を得る、請求項1から11のいずれか1項に記載の化粧品組成物。

【請求項13】 メラニン色素は式

【化1】



(式中、 R^1 および R^3 は互いに独立に、水素原子または $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表わし、 R^2 は水素原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、カルボキシルまたはアルコキシ ($C_1 \sim C_4$) -カルボニル基を表わし、 R^4 および R^7 は互いに独立に、水素原子、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、アミノ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、アシル ($C_2 \sim C_4$) -オキシまたはアシル ($C_2 \sim C_4$) -アミノ基を表わし、 R^5 は水素原子、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、ハロゲン原子、アミノ、アシル ($C_2 \sim C_4$) -オキシ、アシル ($C_2 \sim C_4$) -アミノまたはトリメチルシリルオキシ基を表わし、 R^6 は水素原子、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、アミノ、アシル ($C_2 \sim C_4$) -オキシ、アシル ($C_2 \sim C_4$) アミノ、トリメチルシリルオキシまたはヒドロキシアシル ($C_2 \sim C_4$) -アミノ基を表わし； R^5 および R^6 は、これらが結合する炭素原子とともに、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基によって必要なら置換されているメチレンジオキシ環またはカルボニルジオキシ環を形成してもよく； R^4 から R^7 の少くとも一つは OZ または NHR^0 基を表わし、 R^4 から R^7 の高々一つが NHR^0 を表わしかつ R^4 から R^7 の高々二つが OZ を表わし、また、 Z が水素原子を表わす場合は二つの OH 基が5および6位置にあり；そして R^4 から R^7 の少くとも一つが水素原子を表わし、またこれらの基のただ一つが水素原子を表わす場合、 R^4 から R^7 のうちのただ一つが NHR^0 または OZ を表わし、他の基は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表わし； NHR^0 基の R^0 基は水素原子、 $C_2 \sim C_4$ アシルまたは $C_2 \sim C_4$ ヒドロキシアシル基を表わしかつ OZ 基

のZ基は水素原子、C₂ ~ C₁₄アシル、C₁ ~ C₄ アルキルまたはトリメチルシリル基を表わす)をもつ少なくとも一つのインドール化合物ならびにこれのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはアミン塩ならびに塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩およびメタンスルホン酸塩を酸化することによって得る、請求項1記載の化粧品組成物。

【請求項14】 インドール化合物を、4-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-5-メトキインドール、4-ヒドロキシ-5-エトキシインドール、2-カルボキシ-5-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシ-6-メトキシインドール、6-ヒドロキシ-7-メトキシインドール、5-メトキシ-6-ヒドロキシインドール、5, 6-ジヒドロキシインドール、N-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、2-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、3-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、2, 3-ジメチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、2-カルボキシ-5, 6-ジヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-5-メチルインドール、2-カルボキシ-6-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシN-メチルインドール、2-エトキシカルボニル-5, 6-ジヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-7-メトキシ-2, 3-ジメチルインドール、4-ヒドロキシ-5-エトキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2-メチルインドール、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2, 3-ジメチルインドール、6-ヒドロキシ-2-エトキシカルボニルインドール、7-ヒドロキシ-3-メチルインドール、5-ヒドロキシ-6-メトキシ-2, 3-ジメチルインドール、5-ヒドロキシ-3-メチルインドール、5-アセトキシ-6-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシ-2-エトキシカルボニルインドール、6-ヒドロキシ-2-カルボキシ-5-メトキシインドール、6-ヒドロキシ-2-エトキシカルボニル-5-メトキシインドール、6-N-β-ヒドロキシエチルアミノインドール、4-アミノインドール、5-アミノインドール、6-アミノインドール、7-アミノインドール、N-メチル-6-β-ヒドロキシエチルアミノインドール、6-アミノ-2, 3-ジメチルインドール、6-アミノ-2, 3, 4, 5-テトラメチルインドール、6-アミノ-2, 3, 4-トリメチルインドール、6-アミノ-2, 3, 5-トリメチルインドール、6-アミノ-2, 3, 6-トリメチルインドール、5, 6-ジアセトキシインドール、5-メトキシ-6-アセトキシインドール、5, 6-ジメトキシインドール、5, 6-メチレンジオキシインドール、5, 6-トリメチルシリルオキシインドール、5, 6-ジヒドロキシインドールの磷酸エステル、5, 6-ジベンジルオキシインドールおよびこれらの化合物の付加塩のうちから

選択する、請求項13記載の化粧品組成物。

【請求項15】 インドール化合物は5, 6-ジヒドロキシインドールである、請求項14記載の化粧品組成物。

【請求項16】 メラニン色素は、表面に沈積されるあるいは不活性の無機または有機粒状増量剤中に含まれる合成的な複成メラニン色素である、請求項1から15のいずれか1項に記載の化粧品組成物。

【請求項17】 粒状増量剤を実質的に溶解しない媒体中で、この増量剤と混合した請求項13に記載の式(1)の少なくとも一つのインドール化合物を、环境温度から約100℃までの温度において酸化することまたは粒状増量剤上でメラニン前駆体を酸化重合することにより複成メラニン色素が得られる、請求項16記載の化粧品組成物。

【請求項18】 粒状増量剤は、粒度20,000ナノメートル以下の不活性無機粒子または、分子量が5,000から5,000,000であり、架橋網状構造をもつ、結晶性または不定形の天然のまたは合成的な有機または無機ポリマーからなる、請求項16または17に記載の化粧品組成物。

【請求項19】 ローション、増粘ローション、ゲル、クリーム、乳液、粉末、固形棒状物、ムースまたはスプレーの形をとる、請求項1から18のいずれか1項に記載の化粧品組成物。

【請求項20】 油脂性物質、有機溶媒、シリコーン、増粘剤、緩和剤、A-紫外線、B-紫外線または広帯域濾光剤、発泡防止剤、水和剤、香料、保存剤、界面活性剤、増量剤、金属イオン封鎖剤、陰イオン、陽イオン、非イオン、両性ポリマーまたはそれらの混合物、推進剤、アルカリ剤または酸性剤、染料および粒度が100ナノメートルを越える金属酸化物顔料のうちから選択する化粧品用補助剤をさらに含有する、請求項19記載の化粧品組成物。

【請求項21】 溶媒または油脂性物質中の懸濁液または分散液の形、乳濁液、ボマード、ゲル、棒状固形物またはエアロゾルのそれぞれの形をとることを特徴とし、紫外線からヒトの表皮を保護する組成物または日焼け防止剤である、請求項1から20のいずれか1項に記載の化粧品組成物。

【請求項22】 シャンプーの前または後、染色または脱色の前または後、パーマメントまたはカール除去の前、最中または後に適用するシャンプー、ローション、ゲルまたはリンス用組成物の形、整髪または処理用ローションまたはゲル、ブラシ掛けまたはセット用ローションまたはゲル、毛髪用ラッカー、パーマメントまたはカール除去用組成物、毛髪用染色剤または脱色剤の形をとる、毛髪を紫外線から保護するための、請求項1から20のいずれか1項に記載の化粧品組成物。

【請求項23】 表皮処理用クリーム、ファンデーション

ン、口紅、アイシャドー、ほほ紅、「アイライナー」とも称するライナー、マスカラ、染色ゲルの形をとりまた無水または水性の固形物またはペースト状であり、まつ毛、まゆ毛、皮膚または毛髪のメーキャップ用製品である、請求項1から20項のいずれか1項に記載の化粧品組成物。

【請求項24】 請求項1から23のいずれか1項に記載の化粧品組成物を有効量、皮膚または毛髪に適用することを特徴とする、ヒトの表皮および毛髪を紫外線から保護する方法。

【請求項25】 平均直径が100ナノメートルより小さいチタン、亜鉛、セリウム、ジルコニウムまたはこれらの混合物のうちから選択する金属酸化物ナノ顔料の露光時に光線により誘発される反応を減少または禁止するために、平均直径10~20、000ナノメートルをもつ天然のまたは合成的に誘導するメラニン色素を使用すること。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はメラニン色素と混合した金属酸化物のナノ顔料を含有する組成物およびこれをヒトの表皮および毛髪を保護するためにまたメーキャップ用品として使用することを目的とする。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】粒度100~700ナノメートルの従来の金属酸化物たとえば二酸化チタンをメーキャップ用品中に使用することも知られており、この場合、金属酸化物は不透明化用白色顔料として着色顔料と組合わせて使用する。さらに、この金属化合物は、紫外線を拡散しかつ反射し、そのためにヒトの皮膚を紫外線から保護できるという特性をもつので特に興味深い。しかし、紫外線からの保護を増強するために、化粧品組成物中の酸化チタンの濃度を増大するとき、皮膚上で延ばすのが困難であり、不透明でありかつ皮膚の白色化を惹起する化粧品が得られる。

【0003】従って金属酸化物の粒度を低下する努力がなされた。しかしながら、「ナノ顔料」と称する粒度が100ナノメートルより小さい金属酸化物顔料を光線に曝露することによって、化粧品組成物ことに脂質を含有するものの安定性を損う光線誘発反応が発生するおそれ

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明に従う場合、粒度が100ナノメートル小さい金属酸化物のナノ顔料を含有する組成物にメラニン色素を添加すると、一方で金属酸化物の光線によって誘発される反応を減少または禁止でき、他方、ナノ顔料によってもたらされる皮膚の白色化を減少できることが驚くべきことに判明した。従って本発明は少くとも一つの金属酸化物ナノ顔料と少くとも一つのメラニン色素とを化粧品として許容できる媒体中

に混合して含有する化粧品組成物を目的とする。

【0005】本発明において「ナノ顔料」とは平均直径が100ナノメートルより小さく、望ましくは5~50ナノメートルである顔料をいう。金属酸化物はチタン、亜鉛、セリウム、ジルコニウムの酸化物またはこれらの混合物のうちから選択する。ナノ顔料は被覆されていていなくてもよい。

【0006】被覆顔料は、例えば「Cosmetics & Toiletries」105号(1990年2月)53~64頁に記載のごとき化合物、例えば、アミノ酸、密ろう、脂肪酸、脂肪族アルコール、陰イオン界面活性剤、レシチン、脂肪酸のナトリウム、カリウム、亜鉛、鉄またはアルミニウム塩、金属アルコキシド(チタンまたはアルミニウムの)、ポリエチレン、シリコン、蛋白質(コラーゲンまたはエラスチン)、アルカノールアミン、酸化珪素および金属酸化物またはヘキサメタリン酸ナトリウムのような化合物によって、化学的、電子的、機械化学的および(または)機械的表面処理を一つ以上行った顔料である。

【0007】被覆顔料は一層特定するには下記の物質によって被覆した酸化チタンである。

・IKEDA社の「SUNVEIL」製品のような、シリカ、

・IKEDA社の「SUNVEIL F」製品のような、シリカおよび酸化鉄、

・TAYCA社の「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500SA」および「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100SA」、TIOXIDE社の「TIOVEIL」製品のような、シリカおよびアルミナ、

・ISHIHARA社の「TIPAQUE TTO-55(B)」および「TIPAQUE TTO-55(A)」ならびにKEMIRA社の「UVT14/4」製品のような、アルミナ、

・TAYCA社の「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100T」製品のような、アルミナおよびステアリン酸アルミニウム、

・TAYCA社の「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100S」製品のような、アルミナおよびラウリン酸アルミニウム、

・TAYCA社の「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100F」製品のような、酸化鉄およびステアリン酸鉄、

・TAYCA社の「BR351」製品のような、酸化亜鉛およびステアリン酸亜鉛、

・TAYCA社の「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600SAS」および「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500SAS」製品のような、シリカ、アルミナおよびシリコン、

7

・TITAN KOGYO社の「STT-30-DS」製品のように、シリカ、アルミナ、ステアリン酸アルミニウムおよびシリコン、

・ISHIHARA社の「TIPAQUE TTO-55(S)」製品のような、アルミナおよびシリコン、

・TITAN KOGYO社の「STT-65-S」製品のような、トリエタノールアミン、

・ISHIHARA社の「TIPAQUE TTO-55(C)」製品のような、ステアリン酸、

・TAYCA社の「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150W」製品のような、ヘキサメタリン酸ナトリウム。

【0008】金属酸化物の混合物、特に二酸化チタンと二酸化セリウム、例えばIKEDA社により「SUNVEIL A」の名で発売の二酸化チタンと二酸化セリウムとの等重量混合物、KEMIRA社により発売の「M261」製品のようにアルミナ、シリカおよびシリコンによって被覆された、またはKEMIRA社により発売の「M211」製品のようにアルミナ、シリカおよびグリセリンによって被覆された二酸化チタンと二酸化亜鉛との混合物をあげることができる。

【0009】非被覆酸化チタンは例えば、TAYCA社により「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500B」または「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600B」の商品名で、DEGUSSA社により「P25」の商品名で、WACKHEIMER社により「透明酸化チタン PW」の商品名で、MIYOSHI KASEI社により「UFTR」の商品名で、TOMEN社により「ITS」の商品名で発売されている。

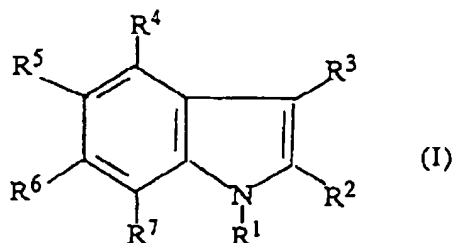
【0010】非被覆酸化亜鉛は例えば、SUMITOMO社により「ULTRA FINE ZINC OXIDE POWER」の名で、PRESERSE社により「FINEX 25」の名でまたはIKEDA社により「MZO-25」の名で発売されている。非被覆セリウムはローヌブーラン社により「COLLOIDAL CERIUM OXIDE」の名で発売されている。本発明に従う場合、被覆したまたはしてない酸化チタンナノ顔料が特に好ましい。

【0011】メラニン色素は10~20,000ナノメートル、望ましくは30~15,000ナノメートルの範囲の平均直径をもつ。一つ以上のメラニン色素は天然のまたは合成的な源泉から導出されまた(A)少なくとも一つのインドール化合物の酸化により、(B)メラニン前駆体の酸化重合または酵素重合により、あるいは(C)メラニン色素を含有する物質からの抽出により得ることができる。

【0012】(A)まづ第1にメラニン色素は式(I)

【化2】

8



(式中、 R^1 および R^2 は互いに独立に、水素原子または $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表わし、 R^3 は水素原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、カルボキシルまたはアルコキシ ($C_1 \sim C_4$) -カルボニル基を表わし、 R^4 および R^7 は互いに独立に、水素原子、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、アミノ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、アシル ($C_2 \sim C_4$) -オキシまたはアシル ($C_2 \sim C_4$) -アミノ基を表わし、 R^5 は水素原子、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、ハロゲン原子、アミノ、アシル ($C_2 \sim C_4$) -オキシ、アシル ($C_2 \sim C_4$) -アミノまたはトリメチルシリルオキシ基を表わし、 R^6 は水素原子、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、アミノ、アシル ($C_1 \sim C_4$) -オキシ、アシル ($C_2 \sim C_4$) アミノ、トリメチルシリルオキシまたはヒドロキシアルキル ($C_2 \sim C_4$) -アミノ基を表わし； R^5 および R^6 は、これらが結合する炭素原子とともに、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基によって必要なら置換されているメチレンジオキシ環、またはカルボニルジオキシ環を形成してもよく； R^4 から R^7 の少くとも一つは OZ または NHR^0 基を表わし、 R^4 から R^7 の高々一つが NHR^0 を表わしかつ R^4 から R^7 の高々二つが OZ を表わし、また、 Z が水素原子を表わす場合は二つの OH 基が5および6位置にあり；そして R^4 から R^7 の少くとも一つが水素原子を表わし、またこれらの基のただ一つが水素原子を表わす場合、 R^4 から R^7 のうちのただ一つが NHR^0 または OZ を表わし、他の基は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表わし； NHR^0 基の R^0 基は水素原子、 $C_2 \sim C_4$ アシルまたは $C_2 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基を表わしかつ OZ 基の Z 基は水素原子、 $C_1 \sim C_4$ アシル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはトリメチルシリル基を表わす)に相当するインドール化合物ならびにこれのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはアミン塩ならびに塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩およびメタンスルホン酸塩のうちから特に選択する少くとも一つのインドール化合物を酸化することによって得ることができる。

【0013】上記した式(I)のインドール化合物は、4-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-5-メトキシインドール、4-ヒドロキシ-5-エトキシインドール、2-カルボキシル-5-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシ-6-メ

トキシインドール、6-ヒドロキシ-7-メトキシインドール、5-メトキシ-6-ヒドロキシインドール、5, 6-ジヒドロキシインドール、N-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、2-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、3-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、2, 3-ジメチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、2-カルボキシ-5, 6-ジヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-5-メチルインドール、2-カルボキシ-6-ヒドロキシインドール、6-ヒドロキシN-メチルインドール、2-エトキシカルボニル-5, 6-ジヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-7-メトキシ-2, 3-ジメチルインドール、4-ヒドロキシ-5-エトキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2-メチルインドール、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2, 3-ジメチルインドール、6-ヒドロキシ-2-エトキシカルボニルインドール、7-ヒドロキシ-3-メチルインドール、5-ヒドロキシ-6-メトキシ-2, 3-ジメチルインドール、5-ヒドロキシ-3-メチルインドール、5-アセトキシ-6-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシ-2-エトキシカルボニルインドール、6-ヒドロキシ-2-カルボキシ-5-メトキシインドール、6-ヒドロキシ-2-エトキシカルボニル-5-メトキシインドール、6-N-β-ヒドロキシエチルアミノインドール、4-アミノインドール、5-アミノインドール、6-アミノインドール、7-アミノインドール、N-メチル-6-β-ヒドロキシエチルアミノインドール、6-アミノ-2, 3-ジメチルインドール、6-アミノ-2, 3, 4, 5-テトラメチルインドール、6-アミノ-2, 3, 3, 4-トリメチルインドール、6-アミノ-2, 3, 5-トリメチルインドール、6-アミノ-2, 3, 6-トリメチルインドール、5, 6-ジアセトキシインドール、5-メトキシ-6-アセトキシインドール、5, 6-ジメトキシインドール、5, 6-メチレンジオキシインドール、5, 6-トリメチルシリルオキシインドール、5, 6-ジヒドロキシインドールの磷酸エステル、5, 6-ジベンジルオキシインドールおよびこれらの化合物の付加塩のうちから選択する。5, 6-ジヒドロキシインドールが特に好ましい。

【0014】式(I)のインドール化合物の酸化は、水性媒体または水と一つ以上の溶媒との混合物中で、必要に応じてアルカリ性化剤および(または)酸化用金属触媒例えば第一銅イオンの存在下で、実施できる。反応媒体は、式(I)のインドール化合物を迅速に可溶化するように選択した水と少くとも一つの溶媒との混合物からなる。例えば、この溶媒として、C₁~C₄低級アルコール例えばエチルアルコール、プロピルまたはイソプロピルアルコール、第三ブチルアルコール、アルキレングリコール例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、アルキレングリコールのアルキルエーテル例え

ばエチレングリコールのモノメチル、モノエチルおよびモノブチルエーテル、プロピレングリコールおよびジプロピレングリコールのモノメチルエーテルならびにメチルラクテートをあげることができる。

【0015】酸化はまた、望ましくはアンモニア水のようなアルカリ性化剤の存在で、あるいは沃化物イオンの存在で実施することもでき、沃化物はアルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムの沃化物であるのが好ましい。

【0016】酸化はまた、過沃素酸およびその水溶性誘導塩、過マンガン酸塩、重クロム酸塩例えばこれらのナトリウムまたはカリウム塩、次亜塩素酸ナトリウム、フェリシアン化カリウム、硫酸アンモニウム、酸化銀、酸化鉛、酸化第二鉄、亜硝酸ナトリウム、稀土類特にセリウムの塩、ならびにオルト-およびパラベンゾキノン、オルト-およびパラベンゾキノンモノ-またはジイミン、1, 2-および1, 4-ナフトキノン、1, 2-および1, 4-ナフトキノンモノ-またはジイミンであってヨーロッパ特許出願E P-A-0, 376, 776号明細書に規定されているごときものうちから選択する有機酸化剤を使用して実施することができる。酸化剤はpH調整剤によって活性化できる。

【0017】酵素酸化も企図してよい。不溶性の生成物は濾過、遠心分離、凍結乾燥法または霧化によって単離し、次いで所望の粒度を得よう粉碎または微粉化する。

【0018】(B)本発明のメラニン染料は、L-チロシン、L-ドーパ、カテコールまたはこれらの誘導体のようなメラニン前駆体の酸化重合または酵素重合から生成することもできる。

【0019】(C)本発明のメラニン色素は、ヒトの毛髪、セビオメラニンの名でも知られる頭足綱動物(コウイカ、タコ)の墨のような天然物質の抽出により生成することもできる。この場合、色素は使用に先立って粉碎しかつ精製する。

【0020】(D)最後に、本発明のメラニン色素は、微生物の培養により得ることができる。微生物は自然のままあるいは遺伝学的改良によりあるいは変位発生によりメラニンを生成する。メラニンの製造方法は、例えば特許出願WO 90-04029明細書中に記載されている。

【0021】一つ以上のメラニン色素は、その場で生成される合成的な複成メラニン色素をなすように、表面に存在してよくあるいは無機または有機の不活性な粒状増量剤中に含まれてよい。この場合、一つ以上のメラニン色素は粒状増量剤を実質的に溶解しない媒体中で、この増量剤と混合した式(I)の少くとも一つのインドール化合物を、環境温度から約100℃までの温度において酸化することまたは粒状増量剤上でメラニン前駆体を酸化重合することにより得ることができる。式(I)のインドール化合物の酸化のための一般的条件は、上記し

た条件と同じである。

【0022】第1の実施態様に従う場合、粒状増量剤は不活性の無機増量剤であり、この増量剤は、粒度が20,000ナノメートルより小さい粒子からなるのが有利である。無機増量剤上に沈積するような複成メラニン色素は、フランス特許出願FR-A-2,618,069号明細書中に記載されている。本発明の第2の実施態様に従う場合、粒状増量剤は、不活性ポリマー増量剤であり分子量が5,000~5,000,000であり、架橋網状構造をもつ、結晶性または不定形の天然産

【0023】有機ポリマーまたは合成ポリマーは、ケラチン、絹フィブロイン、キチンまたはセルロースから誘導するポリマーあるいは脂肪族または芳香族のモノまたはポリエチレンモノマーの重合から得られる、結晶性または不定形の架橋されたポリアミドまたはホモもしくはコポリマーから特に選択する。

【0024】ケラチンから誘導するポリマーは動物またはヒトのケラチンから選択する。ケラチンから誘導する使用可能な他のポリマーは分子量10,000~250,000をもつ化学的に変性されたケラチン、特に分子量50,000~200,000をもつ部分的に加水分解したケラチン（またはケラチン加水分解物）（この加水分解物は弱アルカリ性加水分解により得るのが好ましい）であり、このタイプの製品は、例えばCRODA社から「KERASOL」の名で発売されている。変性された他のケラチンは、ケラチンのシスチン基のジ硫黄結合をシステイン酸基へと全部または一部、酸化することにより得る分子量10,000~100,000のスルホンケラチンである。

【0025】キチンから誘導するポリマーは天然ポリマーであるキチンをまづ含有した、キチンのアセチル基の加水分解により得られ、キトサンの名で知られるキチンの脱アセチル誘導体を含有する。硫酸塩および磷酸塩のような不溶性塩の形で使用することもできる。このタイプの製品は例えば、ハーキュリーズ社により「KYTEX」の名で発売されている。セルロースポリマーは一層特定のFMC CORPORATION社により「AVICEL」の名で発売の製品のような微晶セルロースのうちから選択する。

【0026】合成ポリマーのうち、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、セビック社により「MICROPEARL M」および「MICROPEARL M100」の名で発売のポリ（メチルメタクリレート）、同社により「MICROPEARL M305」の名で発売の架橋ポリ（メチルメタクリレート）を特にあげることができる。他のポリマーは、架橋値が1~1

5%、望ましくは1~8%であるフランス特許第2,530,250号中に記載のような架橋ポリ-β-アラニンのうちから特に選択する。

【0027】ポリマーとして、特許WO-88/01164およびUS-A-4,690,825号明細書中に記載のごときスチレン/ジビニルベンゼンまたはメチルメタクリレート/エチレングリコールのジメタクリレートまたはビニルステアレート/ジビニルベンゼンのような、マイクロスポンジの名で知られた製品も使用できる。このようなポリマーは、メラニン色素を保持することのできる内部細孔網を含む架橋ポリマーの小球から実質的になる。このタイプの他のポリマーはKEMA NORD社により「EXPANCEL」の名で発売の塩化ビニリデンとアクリロニトリルとのコポリマーの中空微小球、またはATO CHEM社により「ORGASOL」の名で発売のポリアミドに、ポリアミド6またはコポリアミド6/12の多孔性微小球である。オルガノポリシロキサン、樹脂および特にエラストマーであるシリコン粉末も使用できる。

【0028】金属酸化物のナノ顔料は、組成物の全重量の0.1~15重量%、望ましくは0.5~10重量%の濃度で本発明の化粧品組成物中に存在するのが有利である。メラニン色素は、組成物の全重量の0.001~2重量%、望ましくは0.002~1重量%の濃度で本発明の化粧品組成物中に存在するのが有利である。メラニン色素と金属酸化物ナノ顔料との重量比は0.00007~10、望ましくは0.001~0.1であるのが有利である。

【0029】本発明の化粧品組成物はヒトの表皮または毛髪を紫外線から保護する組成物として、日焼け防止組成物としてまたはメーキャップ用品として使用できる。本組成物は特にローション、増粘ローション、ゲル、クリーム、乳液、粉末、棒状固形物の形をとってよくまた必要に応じてエアロゾルとして包装できたムースまたはスプレイの形をとってよい。

【0030】本組成物は、油脂性物質、有機溶媒、シリコン、増粘剤、緩和剤、A-紫外線、B-紫外線または広帯域遮光剤、発泡防止剤、水和剤、香料、保存剤、界面活性剤、増量剤、金属イオン封鎖剤、陰イオン、陽イオン、非イオン、両性ポリマーまたはそれらの混合物、推進剤、アルカリ剤または酸性剤、染料および粒度が100ナノメートルを越える顔料例えば酸化鉄または化粧品中に通常使用する他のあらゆる成分のような普通に使用する化粧品補助剤を含有してよい。

【0031】有機溶媒のうち、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、グリセリンおよびソルビトールのようなアルコールおよび低級多価アルコールをあげることができる。油脂性物質は、油またはろうまたはこれらの混合物、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪族アルコール、ワセリン、パラフィン、ラノリン、水素化

ラノリン、アセチル化ラノリンからなっており、

【0032】油は動物、植物、鉱物性のまたは合成的な油、特に水素化パーム油、水素化リシン油、ワセリン油、パラフィン油、Purcellin油、シリコン油およびイソパラフィンのうちから選択する。ろうは動物、化石、植物、鉱物性のまたは合成的なろうのうちから選択する。特に密ろう、カルノバろう、カンデリアろう、砂糖キビろう、木ろう、地ろう、モンタンろう、微晶ろう、パラフィン、シリコンのろうおよび樹脂をあげることができる。

【0033】脂肪酸エステルは例えば、イソプロピルミリスレート、イソプロピルアジペート、イソプロピルバルミテート、オクチルバルミテート、 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸アルコールのベンゾエート（FINTEX社の「FINSOLV TN」）、プロピレンオキシド3モルによりオキシプロピレン化したミリスチンアルコール（WITCO社の「WITCONOL APM」）、カプリン酸とカプリル酸のトリグリセリド（HULS社の「MIGLYOL 812」）である。

【0034】本発明の化粧品組成物は、架橋または非架橋アクリル酸ポリマー、特にグッドリッチ社により「CARBOPOL」の名で発売の製品のような多官能化剤によって架橋したポリアクリル酸、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩のようなセルロース誘導体、セチルステアリルアルコールとエチレンオキシド33モルでオキシエチレン化したセチルステアリルアルコールとの混合物のうちから選択してよい。

【0035】フランス特許第2, 598, 611号明細書に記載のごとく、セルロースのコポリマーから、または水溶性の第4級アンモニウムモノマー塩によってグラフトしたセルロース誘導体のコポリマーからなる陽イオンポリマーとカルボキシル陰イオンポリマーとのイオン相互反応によって得られる生成物も使用できる。ナショナルスターチ社により「CELQUAT L200」の名で発売のポリマーのような、ジアリルジメチルアンモニウムの塩化物によってラジカル的にグラフトしたヒドロキシエチルセルロースのコポリマーのイオン相互反応製品、モンサント社により「EMA 31」の名で発売の製品のごときエチレンと無水マレイン酸とのコポリマー、メタクリル酸とメチルメタクリレートとの50/50コポリマーを使用するのが好ましい。

【0036】使用可能なこのタイプの製品は、ジアリルジメチルアンモニウム塩化物によってラジカル的にグラフトしたヒドロキシエチルセルロースコポリマーを、メ

タクリル酸と陰イオンカルボキシル架橋ポリマー、例えばCOATEX社により「VISCOATEX」538、46または50の名で発売のメタクリル酸とエチルアクリレートとの架橋コポリマーとイオン相互反応することにより得る製品である。

【0037】本発明の化粧品組成物を、ヒトの表皮を紫外線から保護するためにまたは日焼防止剤として使用する場合、組成物は溶媒または油性物質中の懸濁液または分散液の形、またはクリームもしくは乳液のような乳濁液の形、ポマード、ゲル、棒状固形物またはエアロゾルムースの形をとってよい。乳濁液は陰イオン、非イオン、陽イオンまたは両性界面活性剤もまた含有してよい。

【0038】毛髪の保護のために本発明の組成物を使用する場合、本組成物はシャンプーの前または後、染色または脱色の前または後、パーマメントまたはカール除去の前、最中または後に適用するシャンプー、ローション、ゲルまたはリンス用組成物の形、整髪または処理用ローションまたはゲル、ブラシ掛けまたはセット用ローションまたはゲル、毛髪用ラッカー、パーマメントまたはカール除去用組成物、毛髪用染色剤または脱色剤の形をとってよい。

【0039】本組成物をまつ毛、まゆ毛、皮膚または毛髪のメーキャップ用品例えば表皮処理用クリーム、ファンデーション、口紅、アイシャドー、ほほ紅、「アイライナー」とも称するライナー、マスカラまたは染色ゲルとして用いる場合、組成物は無水または水性の固体またはペースト状を呈してよく、水中油または油中水乳濁液、懸濁液、あるいはゲルの形をとってよい。

【0040】本発明は皮膚または毛髪に有効量の本化粧品組成物を適用することからなる、ヒトの表皮および毛髪を紫外線から保護する方法ならびにメーキャップ方法も目的とする。

【0041】本発明は、平均直径が100ナノメートルより小さく、望ましくは5~50ナノメートルであるチタン、亜鉛、セリウム、ジルコニウムの酸化物またはこれらの混合物のうちから選択する金属酸化物ナノ顔料の光線で誘発される反応を減少または禁止するために、平均直径が10~20, 000ナノメートルである、天然産のまたは合成的な源泉から誘導するメラニン色素を使用することも目的とする。

【0042】

【実施例】本発明は以下の非限定的な例により一層良く例解されよう。

【0043】例1

下記の組成をもつ日焼防止用油中油乳濁液を調製する。

- ・ 5, 6-ジヒドロキシインドールの酸化により得られるメラニン色素

0.1g

- ・ TAYCA社により「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100T」の名で発売のアルミナ

15	16
とステアリン酸アルミニウムとで被覆した酸化チタン	6.5g
・ヘンケル社により「S INNOWAX AO」の名で発売 のセチルステアリルアルコールとエチレンオキサイド33 モルでオキシエチレン化したセチルステアリルアルコール との混合物	7.0g
・自己乳化性のないグリセロールのモノーおよびジステアレート 混合物	2.0g
・ワセリン油	15.0g
・セチルアルコール	1.5g
・ポリジメチルシロキサン	1.5g
・グリセリン	20.0g
・保存剤、香料	十分な量
・水	全体を100gとする量

【0044】例2

* * 下記の組成をもつ日焼防止水中油乳濁液を調製する。

・5, 6-ジヒドロキシインドールの酸化により得る メラニン色素	0.015g
・TAYCA社により「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100T」の名で発売のアルミナ とステアリン酸アルミニウムとで被覆した酸化チタン	6.5g
・ヘンケル社により「S INNOWAX AO」の名で発売 のセチルステアリルアルコールとエチレンオキサイド33 モルでオキシエチレン化したセチルステアリルアルコール との混合物	7.0g
・自己乳化性のないグリセロールのモノーおよびジステアレート 混合物	2.0g
・ワセリン油	15.0g
・セチルアルコール	1.5g
・ポリジメチルシロキサン	1.5g
・グリセリン	20.0g
・保存剤、香料	十分な量
・水	全体を100gとする量

【0045】例3

る。

下記の組成をもつ日焼け防止水中油乳濁液を調製す

・5, 6-ジヒドロキシインドールの酸化により得られる メラニン色素	0.1g
・TAYCA社により「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100T」の名で発売のアルミナ とステアリン酸アルミニウムとで被覆した酸化チタン	6.5g
・ヘンケル社により「S INNOWAX AO」の名で発売 のセチルステアリルアルコールとエチレンオキサイド33 モルでオキシエチレン化したセチルステアリルアルコール との混合物	7.0g
・自己乳化性をもたないグリセロールのモノーおよびジステ アレート混合物	2.0g
・ワセリン油	15.0g
・セチルアルコール	1.5g
・ポリジメチルシロキサン	1.5g
・グリセリン	20.0g
・黄色酸化鉄	0.4g
・赤色酸化鉄	0.2g

17	18
・保存剤、香料	十分な量
・水	全体を100gとする量

【0046】例4

*る。

下記の組成をもつ日焼け防止用油中水乳濁液を調製す*

・5, 6-ジヒドロキシインドールの酸化により得られる メラニン色素	0.3g
・SUMITOMO社により「ULTRA FINE ZINC OXIDE POWDER」の名で発売の酸化 亜鉛	3.0g
・ワセリン油	15.0g
・ICI社により「ARLACEL 780」の名で発売の、 ソルビタンと、エチレンオキサイド2.5モルでオキシエ チレン化しかつプロピレンオキサイド1.5モルでオキシ プロピレン化したグリセロールとのヒドロキシステアレー ト	5.0g
・硫酸マグネシウム	0.7g
・保存剤	十分な量
・水	全体を100gとする量

【0047】例5

※る。

下記の組成をもつ日焼け防止用油中水乳濁液を調製す※20

・5, 6-ジヒドロキシインドールの酸化により得られる メラニン色素	0.002g
・TAYCA社により「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100T」の名で発売のアルミナ とステアリン酸アルミニウムとで被覆した酸化チタン	6.5g
・ワセリン油	15.0g
・ICI社により「ARLACEL 780」の名で発売の、 ソルビタンと、エチレンオキサイド2.5モルでオキシエ チレン化しかつプロピレンオキサイド1.5モルでオキシ プロピレン化したグリセロールとのヒドロキシステアレー ト	5.0g
・硫酸マグネシウム	0.7g
・保存剤	十分な量
・水	全体を100gとする量

【0048】例6

下記の組成をもつ着色したクリームを調製する。

・自己乳化性のないグリセロールのモノーおよびジステアレ ート混合物	3.5g
・グリセロールイソステアレート	1.8g
・AMERCHOL社により「AMERCHOL L- 101」の名で発表の鯊油とラノリンアルコールとの混合 物	3.1g
・イソプロピル パルミテート	7.6g
・オクチル パルミテート	7.0g
・ウルトラマリン バイオレット	0.75g
・粒度200~300ナノメートルの二酸化チタン	3.0g
・黄色酸化鉄	1.0g
・赤色酸化鉄	0.6g
・黒色酸化鉄	0.08g
・保存剤	0.5g
・香料	0.3g

19

20

・硅酸アルミニウムおよび硅酸マグネシウム	1.5g
・滑石	4.46g
・トリエタノールアミン	1.2g
・セルロースガム	0.05g
・キサンタンガム	0.15g
・Cyclomethicone (CTFA辞典)による名 称;環式ジメチルポリシロキサン	7.5g
・プロピレングリコール	3.0g
・グリセリン	2.0g
・ステアリン酸	2.5g
・粒度30~40ナノメートルの二酸化チタン	6.0g
・5, 6-ジヒドロキシインドールの酸化により得る メラニン色素	0.02g
・水	全体を100gとする量

油とステアリン酸との含む油性相とトリエタノールアミンを含む水性相とを別別に80℃に加熱する。混合物を80℃で乳化しかつゆっくりと冷却する。冷却中に、プロピレングリコール中で予め粉碎した顔料とシクロメチ*

*コンとの混合物を添加する。

【0049】例7

下記の組成をもつファンデーションを調製する。

・トリエタノールアミン	1.0g
・エチレンオキサイド2モルをもつポリエチレングリコール のステアレート	0.53g
・自己乳化性のないグリセロールのモノ-およびジステア レート混合物	0.35g
・硅酸アルミニウムと硅酸マグネシウム	1.5g
・黄色酸化鉄	0.9g
・赤色酸化鉄	0.5g
・黒色酸化鉄	0.2g
・粒度200~300ナノメートルの二酸化チタン	5.4g
・粒度30~40ナノメートルの二酸化チタン	8.0g
・5, 6-ジヒドロキシインドールの酸化によって得る メラニン色素	0.02g
・保存剤	0.5g
・ユニオンカーバイド社により「CARBAX 14 50」の名で発売のエチレンオキサイド6モルをもつポ リエチレングリコールとエチレンオキサイド32モルを もつポリエチレングリコールとの混合物	9.0g
・セルロースガム	0.02g
・ポリエチレン	9.3g
・Cyclomethicone (CTFA辞典)による 名称;環式ジメチルポリシロキサン)	14.0g
・プロピレングリコール	6.0g
・グリセリン	3.0g
・ステアリン酸	2.2g
・水	全体を100gとする量

組成物は例6と同様に調製する。

【0050】例8

黒色マスカラ

・トリエタノールアミンのステアレート	15.0g
・蜜ろう	5.0g
・パラフィン	3.0g
・カルノバろう	10.0g

21	22
・プロピルバラヒドロキシベンゾエート	0.2g
・メチルバラヒドロキシベンゾエート	0.2g
・アラビアガム	3.0g
・ヒドロキシエチルセルロース	0.3g
・5, 6-ジヒドロキシインドールの酸化により得るメラニン色素	1.0g
・平均粒度30~40ナノメートルの二酸化チタン	2.0g
・水	全体を100gとする量

【0051】例9

*る。

下記の組成をもつ日焼け防止用水中油乳濁液を調製す*10

・ローヌプーラン社により「COLLOIDAL CERIUM OXIDE」の名で発売の、有効成分20%の水懸濁液の形の酸化セリウム（平均直径12ナノメートル）	有効成分3.0g
・2-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドールの酸化により得られるメラニン色素	0.05g
・ヘンケル社により「SOINOWAX AO」の名で発売のセチルステアリルアルコールとエチレンオキサイド33モルでオキシエチレン化したセチルステアリルアルコールとの混合物	7.0g
・GATTEFOSSE社により「GELEOL」の名で発売のグリセロールステアレート	2.0g
・セチルアルコール	1.5g
・ワセリン油	15.0g
・グリセリン	3.0g
・水	全体を100gとする量

【0052】例10

※調製する。

下記の組成をもつ紫外線保護および染色用の整髪ゲルを※

・DEGUSSA社により「P25」の名で発売の二酸化チタン（直径、15~40ナノメートル）	0.2g
・COATEX社により「VISCOATEX 46」の名で発売の、有効成分30%のメタクリル酸とエチルアクリレートとの架橋コポリマー	有効成分1.35g
・ナショナルスターチ社により「CELQUAT L200」の名で発売のヒドロキシエチルセルロースとジアリルジメチルアンモニウムの塩化物とのコポリマー	1.0g
・5, 6-ジヒドロキシインドールの酸化により得られるメラニン色素	1.0g
・ダウコーニング社により「陽イオン乳濁液DC929」の名で発売の有効成分濃度35%のシリコーン化陽イオンポリマー	0.3g
・2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール	pHを7.5とする量
・香料、保存剤	十分な量
・水	全体を100gとする量

【0053】例11

る。

下記の組成をもつ日焼け防止用水中油乳濁液を調製す

・TAYCA社により「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100T」の名で発売のアルミナとステアリン酸アルミニウムとで被覆した酸化チタン	5.0g
・2-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドールの臭化水素	

23	24
酸塩の酸化により得るメラニン色素	0.1g
・ヘンケル社により「SINNOWAX AO」の名で発売 のセチルステアリルアルコールとエチレンオキサイド33 モルでオキシエチレン化したセチルステアリルアルコール との混合物	7.0g
・GATTEFOSSE社により「GELEOL」の名で発 売のグリセロールのステアレート	2.0g
・セチルアルコール	1.5g
・ワセリン油	15.0g
・グリセリン	3.0g
・保存剤、香料	十分な量
・水	全体を100gとする量

【0054】例12

る。

下記の組成をもつ日焼け防止用水中油乳濁液を調製す

・TAYCA社により「MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100T」の名で発売のアルミナ とステアリン酸アルミニウムとで被覆した酸化チタン	5.0g
・2-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドールの酸化によ って得るメラニン色素	0.1g
・ヘンケル社により「SINNOWAX AO」の名で発売 のセチルステアリルアルコールとエチレンオキサイド33 モルでオキシエチレン化したセチルステアリルアルコール との混合物	7.0g
・GATTEFOSSE社により「GELEOL」の名で発 売のグリセロールステアレート	2.0g
・セチルアルコール	1.5g
・ワセリン油	15.0g
・グリセリン	3.0g
・保存剤、香料	十分な量
・水	全体を100gとする量

【0055】例13

整髪ゲル

・GAF社によりPVPNA S630の名で発売のポリ ビニルピロリドンとビニルアセテートとの（重量比65/ 35）コポリマー	0.5g
・グッドリッチ社により「CARBOPOL 940」 （分子量400万）の名で発売の架橋ポリアクリル酸	0.5g
・DEGUS SA社により「P25」の名で発売の二酸化 チタン	0.2g
・5, 6-ジヒドロキシインドールの酸化によって得るメ ラニン色素	2.0g
・エチルアルコール	17.2g
・香料、染料、保存剤	十分な量
・トリエタノールアミン	pHを7.5 とする量
・水	全体を100gとする量